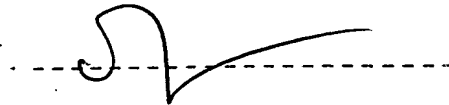


I, **DANIELE SAMA**
domiciled c/o SAMA PATENTS - Via G.B. Morgagni 2 - MILANO,
Italy, do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT, I am thoroughly familiar with both the English and
Italian languages, and
2. THAT the attached translation is a true translation into
the English language of the certified copy of documents
filed in the Italian Patent Office on **JULY 18, 2002**
(No. MI2002 A 001581)

in the name of **AUSIMONT S.p.A.**

I further declare that all statements made herein of my
knowledge are true, and that all statements made on
information and belief are believed to be true and further
that these statements were made with the knowledge that
willful false statements and the like so made are punishable
by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title
18 of the United States Code and that such willful false
statements may jeopardize the validity of the U.S. patent
application or any patent issued therefrom.

A handwritten signature in black ink, consisting of a stylized 'S' followed by a horizontal line, is written over a dashed line.

Ministry of the Productive Activities
General Direction for the Productive Development
and the Competitiveness

Patents and Trademarks Italian Office
Office G2

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention No.

MI2002 A 001581

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the original
document filed together with the above
mentioned application for a patent, the
data of which result from the enclosed
filing minuted.

Rome, JUNE 9, 2003

Signed for the Director

Eng. DI CARLO

S E A L

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of:

FERRERO, et al.

Group Art Unit: Unknown

Application No.: New Application

Examiner: Unknown

Filed: Concurrently Herewith

Attorney Dkt. No.: 108910-00109

For: ELIMINATION PROCESS OF FLUORINATED ANIONIC SURFACTANTS

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Date: July 17, 2003

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign application(s) in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

Italian Patent Application No. MI2002 A 001581 filed on July 18, 2002

In support of this claim, certified copy of said original foreign application is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of these/this document.

Please charge any fee deficiency or credit any overpayment with respect to this paper to Deposit Account No. 01-2300.

Respectfully submitted,



Richard J. Berman
Registration No. 39,107

Customer No. 004372
ARENT FOX KINTNER PLOTKIN & KAHN, PLLC
1050 Connecticut Avenue, N.W.,
Suite 400
Washington, D.C. 20036-5339
Tel: (202) 857-6000
Fax: (202) 638-4810
RJB/jch



Ministero delle Attività Produttive
Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
Ufficio G2

Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:

Invenzione Industriale

N.

MI2002 A 001581

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.*

Roma, li **59 GIU. 2003**

✓ IL DIRIGENTE

Ing. DI CARLO

AF 2646/031

MOD. 10



AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione AUSIMONT S.p.A. 8 p.
 Residenza MILANO codice 0000003297390159
 2) Denominazione _____
 Residenza _____ codice _____

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome SAMA DANIELE cod. fiscale 0000010441370151
 denominazione studio di appartenenza SAMA PATENTS
 via G.B. MORGAGNI n. 2 città MILANO cap 20129 (prov) MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

via _____ n. _____ città _____ cap _____ (prov) _____

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci) _____ gruppo/sottogruppo _____

"PROCEDIMENTO DI ABBATTIMENTO DI TENSOATTIVI ANIONICI FLUORURATI"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐ NO ☒

SE ISTANZA: DATA ____/____/____

N° PROTOCOLLO _____

E. INVENTORI DESIGNATI

1) FERRERO STEFANO cognome nome
 2) DEREGIBUS EVASIO 3) _____
 4) _____

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione	tipo di priorità	numero di domanda	data di deposito	allegato S/R
1) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>
2) _____	_____	_____	____/____/____	<input type="checkbox"/>

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data _____ N° Protocollo _____

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

Doc.	N. es.	PROV	n. pag.	n. tav.	contenuto
1)	28	PROV			riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
2)	01	PROV			disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
3)		RIS			lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale <u>MI 97A 001767</u>
4)		RIS			designazione inventore
5)		RIS			documenti di priorità con traduzione in italiano
6)		RIS			autorizzazione o atto di cessione
7)					

DUECENTONOVANTONO/80=

8) attestati di versamento, totale Euro _____

COMPILATO IL 18/07/2002

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

p. AUSIMONT S.p.A.

obbligatorio

CONTINUA SI/NO NO

SAMA PATENTS (DANIELE SAMA)

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO SI

CAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANO

MILANO

codice 115

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2002A 001581

Reg. A.

L'anno

DUEMILADUE

DICIOTTO

del mese di

LUGLIO

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, data di n. _____

00

fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE



L'UFFICIALE ROGANTE

M. CORTONESI

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

M12002A001581

REG. A

DATA DI DEPOSITO

1.8/10.7/2002

A F 2 6 4 6 / 0 3 1

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ / /

D. TITOLO

PROCEDIMENTO DI ABBATTIMENTO DI TENSIOATTIVI ANIONICI FLUORURATI

L. RIASSUNTO

Processo di abbattimento di tensioattivi anionici fluorurati da stream gassosi esausti, in cui lo stream gassoso è posto a contatto con soluzioni acquose aventi compreso tra 3,5 e 13,8, la densità della soluzione acquosa essendo inferiore a $1,05 \text{ g/cm}^3$, in cui la concentrazione nella soluzione acquosa del tensioattivo anionico fluorurato rimosso dallo stream gassoso è minore o uguale a 70 ppm.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

AUSIMONT S.p.A., di nazionalità italiana, con sede in Milano,
Piazzetta Maurilio Bossi, 3.

MI 2002A 001581

* * * * *

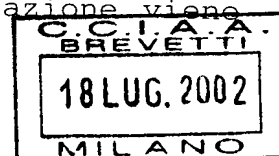
La presente invenzione riguarda un processo per rimuovere o abbattere tensioattivi anionici fluorurati da stream gassosi.

Più in particolare l'invenzione riguarda un procedimento per allontanare tensioattivi fluorurati anionici di acidi carbossilici perfluorurati o loro derivati o sali, da stream di aria esausta provenienti da processi di essiccamento di fluoropolimeri.

E' ben noto che i tensioattivi fluorurati anionici, in particolare gli acidi carbossilici perfluorurati o loro derivati, aventi preferibilmente un numero di atomi di carbonio compreso tra 7 e 10, sono utilizzati nella polimerizzazione in dispersione acquosa di monomeri fluorurati, ad esempio di TFE.

In detti processi si deve usare una quantità di tensioattivo anionico fluorurato sufficientemente alta, in modo da poter stabilizzare le particelle colloidali di polimero per evitare fenomeni di coagulazione. Il tensioattivo anionico fluorurato più utilizzato industrialmente è l'acido con 8 atomi di carbonio (perfluorooottanoato) o suoi sali, ad esempio di ammonio o di sodio.

Quando il lattice ottenuto dalla polimerizzazione viene



coagulato tramite aggiunta di elettroliti, sostanzialmente tutto il tensioattivo perfluorurato rimane adsorbito sulla superficie delle particelle solide di polimero. Il tensioattivo presente sulla superficie del polimero, assieme all'acqua residua, viene poi allontanato durante la fase di essiccamento, condotta a temperature comprese tra 120°C e 280°C. Il tensioattivo passa allo stato gassoso e si mescola alla miscela di gas inerti, tipicamente aria, in uscita dall'apparecchiatura utilizzata per l'essiccamento.

I tensioattivi perfluorurati anionici, in particolare il perfluorooctanoato in forma acida o sotto forma di sale, sono prodotti molto efficaci per l'utilizzo nella polimerizzazione di monomeri fluorurati, ma non possono essere scaricati nell'ambiente in quanto biopersistenti. Per questo motivo le autorità internazionali, ad esempio l'EPA, richiedono una riduzione sempre maggiore delle emissioni di tensioattivi perfluorurati.

Sono noti nell'arte processi per ridurre la quantità di PFOA negli stream gassosi provenienti dagli impianti di essiccamento dei polimeri fluorurati.

Il brevetto U.S. 5.990.330 descrive un processo di recupero da stream gassosi esausti, contenenti tensioattivi fluorurati anionici derivanti da acidi carbossilici perfluorurati o loro sali. Il procedimento consiste nel porre a contatto, in una colonna di assorbimento, lo stream gassoso con una solu-

zione alcalina concentrata, ad esempio idrossido di sodio, in condizioni tali per cui si abbia separazione di fasi. Utilizzando dette soluzioni alcaline concentrate si evita la formazione di schiume nella colonna, che diminuirebbero l'efficienza del processo. Per ottenere una separazione di fase sostanzialmente completa la densità della soluzione alcalina deve essere $> 1,15 \text{ g/cm}^3$. La fase che si separa concentrata in PFOA viene rimossa in un decantatore e successivamente purificata per recuperare e riutilizzare il tensioattivo. Infatti é ben noto che il PFOA per poter essere impiegato in polimerizzazione deve essere molto puro. Lo svantaggio dell'utilizzo di una soluzione alcalina concentrata per rimuovere PFOA dagli stream gassosi é che si verifica lo sporcamento e successivamente la formazione di incrostazioni nell'apparecchiatura in cui si effettua l'abbattimento del perfluorooctanoato. Pertanto sono necessarie fermate dell'impianto per la pulizia delle apparecchiature.

Nel brevetto U.S. 6.245.923 viene descritto un procedimento che opera sull'impianto descritto nel brevetto U.S. 5.990.330, in cui nella colonna di assorbimento come soluzione alcalina concentrata per la rimozione del PFOA viene utilizzata una soluzione concentrata di carbonato di potassio. Rispetto al brevetto precedente, con questo processo vengono ridotti i problemi di sporcamento. Tuttavia anche in questo caso sono necessarie fermate dell'impianto, anche se meno fre-

OV

quenti, per la pulizia delle apparecchiature.

Era sentita l'esigenza di disporre di un processo per rimuovere tensioattivi anionici fluorurati da stream gassosi con elevata efficienza, maggiore di 99,0%, preferibilmente maggiore o uguale a 99,9%, senza avere problemi di sporcamento/incrostazioni e senza la formazione nell'impianto di quantità di schiume tali da influire sull'efficienza del processo. Infatti se le schiume raggiungono un'altezza pari a circa il 50% dell'altezza della colonna di assorbimento, si hanno fenomeni di trascinalamento con aria di PFOA nell'ambiente.

La Richiedente ha sorprendentemente ed inaspettatamente trovato che é possibile risolvere questo problema tecnico con il processo qui di seguito descritto.

Costituisce un oggetto della presente invenzione un processo di abbattimento di tensioattivi anionici fluorurati da stream gassosi esausti, avente efficienza maggiore di 99,0%, preferibilmente maggiore o uguale a 99,9%, in cui lo stream gassoso é posto a contatto, ad esempio mediante una colonna di assorbimento (scrubber) con soluzioni acquose aventi pH da 3,5 a 13,8, la densità della fase acquosa essendo inferiore a 1,05 g/cm², preferibilmente inferiore a 1,03 g/cm³, in cui la concentrazione nella soluzione acquosa del tensioattivo anionico fluorurato rimosso dallo stream gassoso é minore o uguale a 70 ppm, preferibilmente minore o uguale a 60 ppm, ancora più preferibilmente minore di 50 ppm.



I tensioattivi anionici fluorurati vengono determinati nella soluzione acquosa per titolazione potenziometrica.

Preferibilmente i tensioattivi fluorurati anionici sono scelti tra acidi carbossilici perfluorurati o loro derivati, in particolare perfluorooottanoato in forma acida o salificata.

La colonna di assorbimento utilizzata può essere una colonna a riempimento, preferibilmente strutturato, una colonna a piatti o una colonna a spruzzo; preferibilmente si utilizza una colonna a spruzzo.

Dette colonne sono ampiamente descritte nell'arte, si veda ad esempio "Perry Chemical Engineers' Handbook" Sixth Ed. R.H. Perry and D. Green, pag. 18.1-18.42.

Con il processo dell'invenzione non si ha formazione di incrostazioni nella colonna di abbattimento del tensioattivo e non si verificano perdite di tensioattivo, ad esempio dovute alla formazione di azeotropi basso bollenti tensioattivo-acqua. Inoltre la formazione di schiume é molto ridotta e può anche essere assente.

Con il processo dell'invenzione, inaspettatamente e sorprendentemente, si ottiene la rimozione del tensioattivo fluorurato dallo stream gassoso senza la formazione di due fasi liquide separate, come avviene nei processi dell'arte nota.

Inoltre con il processo dell'invenzione, che utilizza come detto anche soluzioni alcaline diluite, non si hanno fenomeni di corrosione nello scrubber e quindi possono essere

utilizzati anche materiali convenzionali per realizzare la colonna di assorbimento. Questo é un ulteriore vantaggio del processo dell'invenzione, che risulta meno complicato e oneroso dal punto di vista industriale rispetto ai processi dell'arte nota.

La soluzione in uscita dalla colonna di assorbimento, contenente il tensioattivo anionico fluorurato abbattuto, può essere riciclata (soluzione di riciclo) alla colonna di assorbimento per limitare i volumi della soluzione acquosa utilizzata in questa fase.

Il processo della presente invenzione può essere effettuato in continuo o in discontinuo, preferibilmente viene effettuato in continuo.

Il procedimento in continuo viene effettuato ad esempio riciclando la soluzione e recuperando il tensioattivo ad ogni riciclo, oppure riciclando la soluzione fino a raggiungere una concentrazione di 70 ppm e poi trattando la fase liquida per allontanare il tensioattivo, oppure impiegando nella fase di assorbimento del gas soluzione fresca senza riciclo; oppure ad esempio alimentando una aliquota fresca di soluzione acquosa e prelevando dall'impianto una aliquota contenente i tensioattivi anionici da avviare a un impianto di recupero.

Il procedimento in discontinuo viene effettuato ad esempio riciclando la soluzione utilizzata nella colonna di assorbimento senza recuperare il tensioattivo fino a quando si rag-



giunge una concentrazione di 70 ppm.

Tra i metodi utilizzati per recuperare il tensioattivo, dalla soluzione acquosa in uscita dalla colonna di assorbimento, si possono citare il passaggio su resine a scambio anionico, oppure su adsorbenti specifici per tensioattivi fluorurati, o operando con unità di osmosi inversa, oppure mediante precipitazione con sali di cationi polivalenti, ad esempio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Questi stessi metodi vengono applicati per portare la concentrazione di tensioattivo anionico nella soluzione di riciclo a livelli inferiori a 70 ppm. In generale il metodo indicato sopra che utilizza $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ non viene utilizzato per eliminare il tensioattivo dalle soluzioni di riciclo.

Preferibilmente il trattamento viene effettuato con resine a scambio anionico forti o deboli, preferibilmente con resine a scambio anionico forte.

Per resine anioniche a scambio forte si intendono resine in cui i siti attivi della resina sono gruppi ammonici quaternari; per resine anioniche a scambio debole si intendono resine in cui i siti attivi della resina sono gruppi amminici protonabili con ammonio secondario o primario.

Fra le resine a scambio anionico forte si possono citare Amberlite®IRA 402, Amberjet®4400 OH, Amberlist®A26 OH e Dowex®MSA C. Fra le resine a scambio anionico deboli si possono citare Amberlist®A23, Amberlist®A21.

Il recupero del tensioattivo anionico fluorurato dalle colonne a scambio ionico può essere effettuato ad esempio con una miscela di acidi minerali diluiti e solventi organici polari, miscibili con acqua per almeno 40% in volume. Si veda ad esempio USP 4.282.162, qui integralmente incorporato per riferimento.

Fra gli adsorbenti di tensioattivi fluorurati si possono citare carbone attivo, come ad esempio Norit®PK1-3, Norit®GAC830, oppure allumine e silici contenenti ossidrili liberi.

Gli impianti di osmosi inversa sono ben noti nell'arte, si veda ad esempio "Perry Chemical Engineers' Handbook" Sixth Ed., R.H. Perry and D. Green, pag. 17.22-17.27. Per le applicazioni specifiche per concentrare soluzioni acquose si vedano ad esempio i brevetti US 4.411.787 e EP 413.858.

La soluzione iniziale di abbattimento, e/o la soluzione di riciclo hanno una temperatura in generale compresa tra 5°C e 40°C preferibilmente tra 10°C e 30°C.

A titolo esemplificativo ma non limitativo, il processo della presente invenzione è stato schematizzato in dettaglio in Fig. 1.

Descrizione dell'impianto:

1 si intende il ventilatore di alimentazione dello stream gassoso al forno di essiccamento;

2 indica il forno di essiccamento di polvere;

3 il tubo di alimentazione dello stream gassoso alla colonna



di assorbimento 4;

5 il serbatoio di raccolta e omogeneizzazione del liquido che proviene dalla colonna di assorbimento;

6 la pompa che convoglia il liquido in uscita dal serbatoio di raccolta allo scambiatore di calore 7;

8 il gruppo scambiatore di calore che mantiene la temperatura richiesta nello scambiatore di calore 7;

9 e 10, rispettivamente, ciascuna delle due valvole che danno accesso alle colonne a scambio anionico 11 e 12;

14 e 13 indicano, rispettivamente, ciascuna delle due valvole che chiudono a valle le colonne a scambio anionico;

15 é la valvola mediante la quale la soluzione proveniente dallo scambiatore 7 viene riciclata direttamente alla colonna di assorbimento 4;

16 é la tubazione a cui sono collegate le valvole 13, 14, 15 e ricicla la soluzione nella colonna di assorbimento 4;

17 é la tubazione che raccoglie lo stream gassoso esausto che lascia la colonna di assorbimento 4, e che viene scaricato nell'atmosfera.

Le colonne 11 e 12 operano in modo che quando una di esse viene utilizzata per lo scambio anionico l'altra viene rigenerata per cui, ad esempio, durante un ciclo le valvole 9 e 14 saranno chiuse e le valvole 10 e 13 aperte, e viceversa nel ciclo successivo.

Sul liquido che viene riciclato attraverso la tubazione

16 alla colonna di assorbimento, viene misurato il pH, che deve essere mantenuto nei limiti 3,5-13,5, nel caso effettuando aggiunte di soluzioni acide oppure alcaline, in dipendenza dall'utilizzo della colonna di resina a scambio ionico.

Il processo della presente invenzione, con riferimento allo schema di Fig. 1, opera nel seguente modo.

La corrente gassosa spinta del ventilatore 1 attraverso il forno di essiccamento 2, rimuove sia l'acqua che il tensioattivo anionico dalla polvere coagulata in essiccamento. Il flusso gassoso esausto 3, contenente ad esempio da 35 mg/kg a > 200 mg/kg di PFOA, e avente una temperatura compresa tra 120°C e 280°C, entra nello colonna di assorbimento o scrubber 4. Nella colonna di assorbimento la corrente liquida alimentata dalla tubazione 16 é in controcorrente rispetto al flusso del gas entrante. Il contatto tra le fasi può essere realizzato mediante riempimento strutturato, colonna a piatti, o distribuendo la corrente liquida all'interno della colonna in forma di piccole goccioline mediante ugelli atomizzatori.

La corrente gassosa in uscita 17, dopo separazione delle goccioline di liquido trascinate, viene scaricata nell'ambiente.

Nello scrubber 4 il rapporto in peso tra le portate della soluzione acquosa di alimentazione (L) attraverso il tubo 16, e di gas (G) alimentato attraverso il tubo 3, può variare da 2 a 20, preferibilmente da 4 a 15.

La corrente liquida in uscita dallo scrubber 4 viene scaricata nel serbatoio di omogeneizzazione 5. Generalmente la temperatura della soluzione liquida in uscita dalla colonna di assorbimento (scrubber 4) ha una temperatura da 15°C a 43°C.

Mediante la pompa 6 detta corrente liquida viene trasferita allo scambiatore di calore 7, che mantiene costante la temperatura della soluzione liquida a un valore in generale da 5°C a 40°C, preferibilmente da 10°C a 30°C. La soluzione viene poi alimentata ad una delle colonne a resine a scambio ionico 11 o 12. Quando la colonna 11 sta recuperando il tensioattivo dalla soluzione di lavaggio, la colonna 12 viene posta in rigenerazione al fine di recuperare il tensioattivo trattenuto dalla resina scambiatrice di ioni, e viceversa. La colonna 11 o 12 che viene utilizzata opera nel range di temperatura dello scambiatore 7. Dopo il passaggio in colonna a scambio ionico la soluzione viene nuovamente inviata alla colonna di assorbimento 4.

L'impianto con il processo descritto funziona in continuo.

L'apparato di Fig. 1, come detto, può funzionare anche in discontinuo. In questo caso dal tubo 16 viene immessa nello scrubber 4 una soluzione acquosa fresca, e la soluzione del serbatoio 5 viene recuperata. Oppure la soluzione acquosa del serbatoio 5 viene riciclata, opzionalmente miscelata con una soluzione acquosa fresca, evitando il passaggio sulla colonna

11 o 12, fino a quando la concentrazione di tensioattivo anionico fluorurato in uscita dallo scrubber 4 sia di 70 ppm, preferibilmente minore o uguale a 60 ppm, ancora più preferibilmente minore di 50 ppm. Quando in uscita dallo scrubber 4 la concentrazione di tensioattivo anionico é superiore a 70 ppm, in questo caso non viene riciclata ma viene trattata con i metodi sopra indicati per riportare la concentrazione a valori minori di 70 ppm. A questo punto questa soluzione può essere riciclata seguendo gli step indicati sopra.

I seguenti esempi sono a titolo illustrativo e non limitativo della presente invenzione.

ESEMPI

Analisi di tensioattivi anionici fluorurati nelle soluzioni acquose

L'analisi é stata effettuata con il metodo di titolazione potenziometrica descritto in "Application Bullettin 261/1", "Application Bullettin 233/2" Metrohom e a pagg. 52-82 di "Titrimetric determination of surfactants and pharmaceuticals" di R. Schulz Metrohom monograph.

Analisi di PFOA nei gas

Una frazione del gas in uscita viene fatta assorbire come descritto nella pubblicazione UNICHIM - Manuale 124 Ed. 1995 n. 771 "Determinazione del perfluorooottanoato di ammonio metodo colorimetrico". Il limite di sensibilità del metodo é di 0,0004 mg/Kg.



Processo di recupero di PFOA - parte generale

Negli esempi viene quantificata la frazione di PFOA recuperata alimentando nell'impianto descritto in Fig. 1 uno stream gassoso a concentrazione nota di PFOA.

La colonna di assorbimento 4 utilizzata é del tipo scrubber a spruzzo in controcorrente. La colonna ha un diametro di 100 mm e lunghezza di 1000 mm. La distribuzione del liquido viene realizzata mediante ugello atomizzatore posto sul cielo dello scrubber, in grado di dare gocce con diametro compreso tra 200 e 600 μm .

Il liquido di abbattimento era costituito da acqua demineralizzata, oppure una soluzione di NaOH diluita (pH 10), avente una portata di 90 kg/h e temperatura da 25°C a 30°C.

Il liquido raccolto alla base dello scrubber negli esempi 1-5 é stato riciclato in testa alla colonna di assorbimento, senza effettuare il passaggio sulla colonna di resine a scambio ionico.

Negli esempi 6 e 7 il liquido in uscita dallo scrubber é stato fatto passare su una colonna a scambio anionico avente diametro di 50 mm ed altezza di 200 mm, riempita con resina Dowex®MSA 1C.

La percentuale di PFOA recuperato é stata espressa come $100 \times (\text{quantità di PFOA presente in soluzione}) / \text{quantità di PFOA alimentato nello stream gassoso}$.

ESEMPIO 1A

4,5 kg/h di gas proveniente da un processo di essiccamento a una temperatura di 135°C di una polvere di un polimero perfluorurato coagulato da un lattice, vengono alimentati dal basso della colonna di assorbimento tipo scrubber sopra descritta.

Il rapporto tra la portata liquido/gas é 18.

Il gas in ingresso ha una concentrazione di PFOA costante pari a 98 mg/kg.

Durante il processo (tempo 118 minuti) non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta.

Il pH della soluzione acquosa all'inizio della prova era di 7,04 ed alla fine 3,87.

Durante la prova la concentrazione di PFOA in fase gas é stata determinata in continuo con il metodo di analisi sopra descritto.

Al termine é stata determinata la concentrazione del PFOA sia nel liquido che nel gas in uscita dallo scrubber.

La concentrazione di PFOA é espressa in ppm, vale a dire mg di PFOA/Kg di soluzione acquosa.

Il rapporto tra l'altezza della schiuma e il diametro dello scrubber viene indicato in Tabella 1 come $H_{schiuma}/D_{colonna}$.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella

soluzione acquosa é di 56 ppm, l'efficienza del recupero > 99,9%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

ESEMPIO 1B Confronto

Il processo descritto nell'esempio 1A é stato proseguito per un tempo complessivo di 12 ore e 20 minuti.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a 1,03 g/cm³.

Il pH della soluzione alla fine del processo era di 3,24.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 250 ppm, l'efficienza del recupero di 95%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Commento agli esempi 1A e 1B

Questi esempi dimostrano che per una concentrazione di tensioattivo nello stream gassoso alimentato di 98 mg/kg, a concentrazioni di PFOA in acqua non superiori a 56 ppm l'efficienza del recupero é ottima e mai inferiore a 99,9%. Quando la concentrazione del tensioattivo sale a 250 ppm l'efficienza del processo diminuisce a 95%.

ESEMPIO 2A

Si ripete il procedimento dell'esempio 1A ma utilizzando un gas in ingresso avente concentrazione di PFOA costante pari a 178 mg/kg.

Il rapporto tra la portata liquido/gas é 18.

Il processo ha una durata complessiva di 74 minuti.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a $1,03 \text{ g/cm}^3$.

Il pH della soluzione iniziale era di 7,08, ed alla fine del processo di 3,80.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 66 ppm, l'efficienza del recupero > 99,9%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

ESEMPIO 2B Confronto

L'esempio 2A viene proseguito, oltre il tempo sopra indicato, per 5 ore e 45 minuti totali.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a $1,05 \text{ g/cm}^3$.

Il pH della soluzione alla fine del processo era di 3,30.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 220 ppm, l'efficienza del recupero > 86,7%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Commento agli esempi 2A e 2B

Questi esempi dimostrano che per una concentrazione di tensioattivo nello stream gassoso alimentare di 10 mg/kg, a



concentrazioni di PFOA in acqua non superiori a 66 ppm l'efficienza del recupero é ottima e mai inferiore a 99,9%. Quando la concentrazione del tensioattivo sale a 220 ppm l'efficienza del processo diminuisce a 86,7%.

ESEMPIO 3A

Si ripete il procedimento dell'esempio 1A ma utilizzando un gas in ingresso avente una concentrazione di PFOA costante pari a 200 mg/kg.

Il rapporto tra la portata liquido/gas é 18.

Il processo ha una durata complessiva di 32 minuti.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a 1,03 g/cm³.

Il pH della soluzione alla fine del processo era di 4,12.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 32 ppm, l'efficienza del recupero > 99,9%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

ESEMPIO 3B Confronto

L'esempio 3A viene proseguito, oltre il tempo sopra indicato, per 13 ore e 40 minuti totali.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a 1,03 g/cm³.

Il pH della soluzione alla fine del processo era di 2,95.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 520 ppm, l'efficienza del recupero di 90,0%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

ESEMPIO 3C Confronto

L'esempio 3B viene proseguito per un tempo totale di 30 ore.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a 1,03 g/cm³.

Il pH della soluzione alla fine del processo era di 2,65.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 1125 ppm, l'efficienza del recupero di 80,0%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Commento agli esempi 3A, 3B e 3C

Questi esempi dimostrano che per una concentrazione di tensioattivo nello stream gassoso alimentato di 200 mg/kg, a concentrazioni di PFOA in acqua non superiori a 32 ppm l'efficienza del recupero é ottima e mai inferiore a 99,9%. Quando la concentrazione del tensioattivo sale a 520 ppm (esempio 3B) l'efficienza del processo diminuisce a 90% e a 1225 ppm l'efficienza é di 80% con formazione di notevole quantità di schiuma.

**ESEMPIO 4A**

Si ripete il procedimento dell'esempio 1A ma utilizzando un gas in ingresso avente una concentrazione di PFOA costante pari a 100 mg/kg e un liquido di assorbimento costituito da una soluzione diluita di NaOH pH 10 (densità < 1,004 g/ml).

Il rapporto tra la portata liquido/gas è 18.

Il processo ha una durata complessiva di 90 minuti.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa è risultata inferiore a 1,03 g/cm³.

Il pH della soluzione iniziale era di 10 ed alla fine del processo di 6,91.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa è di 50 ppm, l'efficienza del recupero > 99,9%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

ESEMPIO 4B Confronto

L'esempio 4A viene proseguito, oltre il tempo sopra indicato, per 470 minuti totali.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa è risultata inferiore a 1,03 g/cm³.

Il pH della soluzione alla fine del processo è di 6,34.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa è di 188 ppm, l'efficienza del recupero di

93,5%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Commento agli esempi 4A e 4B

Questi esempi dimostrano che per una concentrazione di tensioattivo nello stream gassoso alimentato di 100 mg/kg, a concentrazioni di PFOA in acqua non superiori a 50 ppm l'efficienza del recupero é ottima e mai inferiore a 99,9%. Quando la concentrazione del tensioattivo sale a 188 ppm l'efficienza del processo diminuisce a 93,5%.

ESEMPIO 5A

Si ripete il procedimento dell'esempio 1A ma utilizzando un portata del gas in ingresso di 9 Kg/h, con una concentrazione di PFOA di 35 mg/kg.

Il rapporto tra la portata liquido/gas é 9.

La durata del processo é stata di 110 minuti.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a 1,03 g/cm³.

Il pH della soluzione iniziale era di 7,0 ed alla fine del processo di 4,02.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 39 ppm, l'efficienza del recupero > 99,9%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.



ESEMPIO 5B Confronto

L'esempio 5A viene proseguito, oltre il tempo sopra indicato, per 11 ore e 30 minuti totali.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a $1,03 \text{ g/cm}^3$.

Il pH della soluzione alla fine del processo era di 2,25.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 170 ppm, l'efficienza del recupero di 90,0%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Commento agli esempi 5A e 5B

Questi esempi dimostrano che per una concentrazione di tensioattivo nello stream gassoso alimentato di 35 mg/kg, con una portata del gas di 9 Kg/ora a concentrazioni di PFOA in acqua non superiori a 39 ppm, l'efficienza del recupero é ottima e mai inferiore a 99,9%. Quando la concentrazione del tensioattivo sale a 170 ppm l'efficienza del processo diminuisce a 90,0%.

ESEMPIO 6

Si ripete l'esempio 1 ma utilizzando un gas avente concentrazione di PFOA di 170 mg/Kg. Il liquido raccolto alla base dello scrubber, come detto nella parte generale, in questo caso é stato avviato alla colonna di resina a scambio ionico Dowex®MSA 1C.

Il rapporto tra la portata liquido/gas é 18.

Il processo ha una durata di 5 ore e 20 minuti.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a $1,03 \text{ g/cm}^3$.

Il pH della soluzione iniziale era di 7,05 ed alla fine del processo di 12.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 20 ppm, l'efficienza del recupero > 99,9%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

ESEMPIO 7

Si ripete l'esempio 6 ma utilizzando un gas avente concentrazione di PFOA di 210 mg/Kg.

Il processo ha una durata di 20 giorni.

Non sono stati osservati fenomeni di separazione di fase nella soluzione di PFOA ottenuta. La densità della soluzione acquosa é risultata inferiore a $1,05 \text{ g/cm}^3$.

Il pH della soluzione iniziale era di 7,02 ed alla fine del processo di 13,5.

Alla fine del processo non si osservano fenomeni di incrostazioni nello scambiatore di calore 7 e di depositi nel serbatoio 5.

Al termine della prova la concentrazione di PFOA nella soluzione acquosa é di 20 ppm, l'efficienza del recupero > 99,9%.

I risultati sono riportati in Tabella 1.

Commento agli esempi 6 e 7

Questi esempi dimostrano che per una concentrazione di tensioattivo nello stream gassoso alimentato di 170 mg/Kg nell'esempio 6 e di 210 mg/Kg nell'esempio 7, con una portata del gas di 9 Kg/ora, a concentrazioni di PFOA in acqua non superiori a 20 ppm, inserendo nel processo il passaggio della soluzione di recupero in una colonna a scambio anionico, l'efficienza del recupero é ottima e mai inferiore a 99,9%. Inoltre, anche nel caso dell'esercizio prolungato dell'impianto come nell'esempio 7, non si formano, come detto, incrostazioni o depositi.

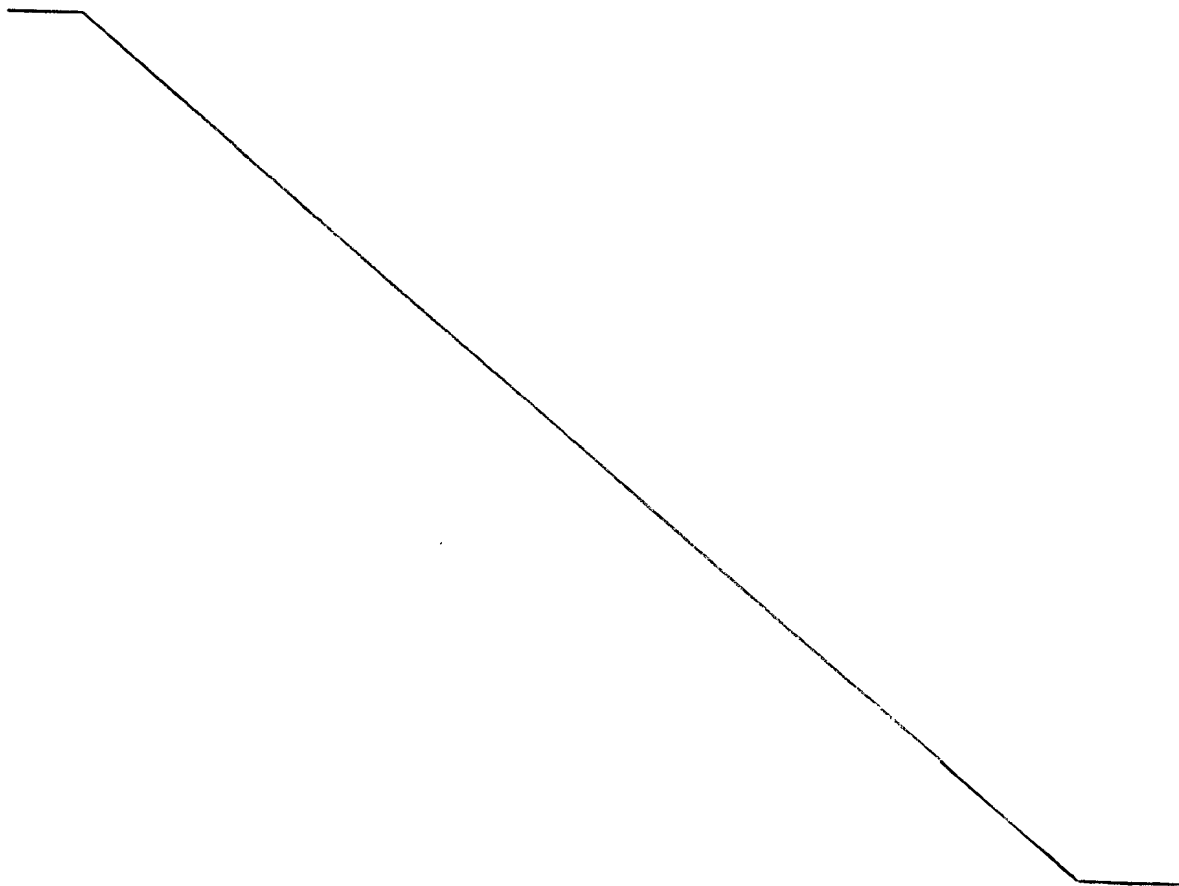


Tabella 1

Es.	Durata min	Perfluorooottanoato di ammonio (PFOA)						Hschiuma/Dcol.
		Conc. in stream aria mg/Kg	Conc. nella soluzione di recupero mg/Kg	Peso PFOA alimentato nello stream mg	Peso PFOA nella soluzione di recupero mg	% recupero	Conc. nello stream uscita mg/Kg	
1A	118	98	56	564	864	> 99,9	-	0,5
1Bcfr	740	98	250	5420	5100	95	4,9	3,5
2A	74	178	66	990	989	99,9	-	0,8
2Bcfr	345	178	220	4580	3970	86,7	24	3,5
3A	32	200	32	480	480	> 99,9	-	0,3
3Bcfr	820	200	520	12260	11050	90,0	20	3,9
3Ccfr	1800	200	1125	27060	21650	80,0	40	8,9
4A	90	100	50	680	680	> 99,9	-	0,5
4Bcfr	470	100	188	3530	3290	93,5	1,5	2,3
5A	110	35	39	585	585	> 99,9	-	3,0
5Bcfr	690	35	170	3600	3245	90,0	3,5	2,0
6	320	170	< 20	4060	-	> 99,9	0	0
7	14400	210	< 20	226800	-	> 99,9	0	0



SV

RIVENDICAZIONI

1. Processo di abbattimento di tensioattivi anionici fluorurati da stream gassosi esausti in cui lo stream gassoso é posto a contatto con soluzioni acquose aventi pH compreso tra 3,5 e 13,8, la densità della soluzione acquosa essendo inferiore a $1,05 \text{ g/cm}^3$, preferibilmente inferiore a $1,03 \text{ g/cm}^3$, in cui la concentrazione nella soluzione acquosa del tensioattivo anionico fluorurato rimosso dallo stream gassoso é minore o uguale a 70 ppm, preferibilmente minore o uguale a 60 ppm, ancora più preferibilmente minore di 50 ppm.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui i tensioattivi fluorurati anionici sono scelti tra acidi carbossilici perfluorurati o loro derivati, preferibilmente perfluorottanoato in forma acida o salificata.
3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui il contatto tra lo stream gassoso e le soluzioni acquose é realizzato in una colonna di assorbimento (scrubber).
4. Procedimento secondo la rivendicazione 3 in cui la colonna di assorbimento utilizzata é una colonna a riempimento, preferibilmente strutturato, una colonna a piatti o una colonna a spruzzo; preferibilmente si utilizza una colonna a spruzzo.
5. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-4 in cui si opera in discontinuo o in continuo, preferibilmente in continuo.

6. Procedimento secondo la rivendicazione 5 in cui si opera in continuo secondo uno dei seguenti metodi:
- riciclando la soluzione e recuperando il tensioattivo ad ogni riciclo,
 - riciclando la soluzione fino a raggiungere una concentrazione di 70 ppm di tensioattivo e poi trattando la fase liquida per recuperare il tensioattivo,
 - impiegando nella fase di assorbimento del gas soluzione fresca senza riciclo,
 - alimentando una aliquota fresca di soluzione acquosa e prelevando dall'impianto una aliquota contenente i tensioattivi anionici da avviare a un impianto di recupero.
7. Procedimento secondo la rivendicazione 5 in cui quando si opera in discontinuo si ricicla la soluzione utilizzata nella colonna di assorbimento fino a raggiungere una concentrazione di 70 ppm di tensioattivo.
8. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-7 in cui il tensioattivo viene recuperato dalla soluzione acquosa in uscita dalla colonna di assorbimento mediante uno dei seguenti metodi:
- passaggio della soluzione su resine a scambio anionico,
 - impiegando adsorbenti specifici per tensioattivi fluorurati,

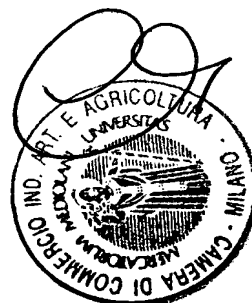
- mediante unità di osmosi inversa,
 - mediante precipitazione con sali di cationi polivalenti.
9. Procedimento secondo la rivendicazione 8 in cui si utilizza una resina a scambio anionico forte.
10. Procedimento secondo la rivendicazione 8 in cui gli adsorbenti specifici che si impiegano sono scelti tra carbone attivo, allumine, silici.
11. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-10 in cui la soluzione iniziale di abbattimento, e/o la soluzione di riciclo hanno una temperatura compresa tra 5°C e 40°C, preferibilmente tra 10°C e 30°C.
12. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-11 in cui nello scrubber il rapporto in peso tra le portate di soluzione acquosa di alimentazione e di gas alimentato é da 2 a 20, preferibilmente da 4 a 15.

Milano,

p. AUSIMONT S.p.A.

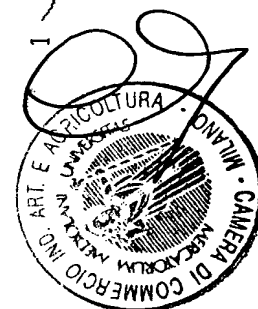
SAMA PATENTS

(Daniele Sama)





191



MI 2002A 0 0 1 5 8 1